

## Section 2 PDP

### <Part 3, Section 2>

#### Chapter 6 MgO film formation technology

Shigeo Kasahara, Panel Development & Design Department, Fujitsu Hitachi Plasma Display Limited

#### Introduction

In an AC-PDP, a protective film is formed on the dielectric layer of a front board, and it has the following three roles:

- (1) it protects the dielectric layer from the impact of ions generated by electric discharge;
- (2) it emits secondary electrons through collision of ion particles; and
- (3) it preserves the wall charge generated by electric discharge.

In a PDP electric discharge cell, the protective film is continuously exposed to the impact of ions generated by electric discharge, a process equivalent to sputtering. Since the amount of sputtering determines the life of the panel, resistance to sputtering is an important characteristic of the protective film.

Another important characteristic is the emission of secondary electrons, the so-called  $\gamma$ -characteristic. Secondary electrons are emitted by collision with the protective film of the ionized particles generated by electric discharge. More secondary electrons being emitted result in a lower discharge starting voltage, and thus a high  $\gamma$  is important when driving at low voltage. In addition, high resistance is needed to preserve the wall charge generated by electric discharge so that a high memory margin can be gained. Still more, in an AC-PDP, visible light emitted from the phosphor is seen through the front board. Accordingly, the protective film needs to have high transparency.

At present, MgO is the only material in practical use for protective films which satisfies the above characteristics. On the other hand, however, MgO film has the disadvantage of possessing high activity, and thus it readily absorbs moisture if exposed to the atmosphere after deposition. This Chapter describes the formation technology of MgO, the best known material for protective film, and outlines the characteristics required for its use.

#### 2. Technical trends

Vacuum deposition methods, including electron beam (EB) vapor deposition and sputtering, are often applied for forming the MgO film. Other than these, a method of printing and firing a solution, typically containing magnesium alkoxide, has also been tested but has not yet been commercialized, although it is drawing interest as an inexpensive deposition method.

The EB vapor deposition method uses MgO itself as the vapor deposition source. An

electron beam from a filament is radiated towards the vapor deposition source to evaporate and deposit the source on the surface of the dielectric layer on the facing panel. Since MgO is likely to suffer from oxygen deficiency in the course of dissociative evaporation, introduction of O<sub>2</sub> into the vapor deposition chamber is necessary for obtaining a film with stoichiometric composition. Too much oxygen deficiency reduces transmittance at short wavelengths, and also causes insufficient insulation, leading to erratic electric discharge.

The EB vapor deposition method is applied to mass production as a way of reliably forming a uniform film on a large substrate. However, it has the problem of being unsuited to mass production due to low throughput, since the deposition rate, approx. 4 nm/s, is very low. To achieve higher throughput, EB vapor deposition equipment using a high-output Pierce electron gun has been commercialized. Using this equipment, a deposition rate of about 8 nm/s has been achieved. The Pierce electron gun accelerates and focuses the electrons emitted by its internal filament, forming them into a linear beam. The magnetic field created by the deflection coil bends the beam and directs it towards the MgO. In this system, the Pierce electron gun and vapor deposition section are separate, and thus the Pierce electron gun can be independently exhausted. This extends the service life of the filament.

In the hope of applying this setup to full-scale mass production, EB vapor deposition equipment which employs a low-voltage electron beam (less than 20 V) and high current of 400 A generated by holocathode discharge has been proposed<sup>1)</sup> to further reduce tact time. Highly pure Mg metal is used as the deposition source in this equipment. Atoms that are evaporated by irradiation with this electron beam and O<sub>3</sub> which is introduced near the substrate efficiently react and deposit MgO on the substrate. This equipment achieves a high deposition rate of 73 nm/s, and is likely to drastically reduce the tact time.

Full-scale mass production equipment employing ion plating has also been proposed<sup>2)</sup>. Ion plating ionizes the deposition material, and ionized material is deposited in a high-energy state. Accordingly, it should be possible to form a highly dense film. Equipment employing a plasma gun as its energy source for ionization and MgO as the evaporation material achieves a deposition rate of 8 nm/s. Depending on the process conditions, including deposition conditions and substrate temperature, a single-orientation film of (111), (220) or (200) can be obtained. This equipment is also of interest, since it has film quality control capability.

Deposition equipment employing sputtering is also commercialized<sup>3)</sup>. The chief characteristic of sputtering is that it forms a fine film, since it deposits particles with high energy. MgO has high resistance to sputtering, and thus the deposition rate is extremely slow if MgO is used as a target for sputtering. Reactive sputtering using Mg as a target has thus been commercialized, and the deposition rate can reach 15 nm/s. Contrary to other deposition methods, including vapor deposition, requiring the substrate to be transported horizontally, the

substrate can be transported vertically in the case of sputtering. Upright in-line equipment that transports the substrate vertically is particularly advantageous for larger substrates because it allows the equipment installation area to be kept small.

As described above, several MgO deposition methods have been proposed, and the method to be used needs to be selected in the light of film quality controllability, maintenance cycle and running costs as well as the deposition rate.

### 3. MgO film quality

As described above, transparency, sputtering resistance and a suitable  $\gamma$ -characteristic are required for the MgO protective film. Next, how these characteristics are related to which physical properties is described.

First, with respect to transparency, it is apparent that low transparency directly reduces luminance. The transparency of MgO film to short-wavelength light falls with increasing oxygen deficiency. However, oxygen deficiency can be reduced by controlling the deposition conditions. For example, in EB vapor deposition, sufficient transparency of over 95% in the visible light area can be obtained by controlling the amount of oxygen led in. Accordingly, transparency is not a serious problem to overcome.

Sputtering resistance is an important factor that determines a service life of the PDP. It has a close relationship with the orientation of the MgO film<sup>4)</sup>. Fig. 1 shows an example of measuring the sputtering rate of the MgO film with orientation of (220), (111), and (200). Photo 1 shows the film shape in the measurement. The sputtering rate is measured using an ion gun to irradiate the discharge gas mixture generally used in the PDP, i.e., Ne-Xe gas, onto the substrate on which MgO is formed and then, after a predetermined time, measuring the distance to which the ions have penetrated. A film that shows shallower penetration, i.e. low sputtering rate, has higher sputtering resistance. It is apparent from Fig. 1 that the sputtering rate of MgO with (220) orientation is half of that of (111). Accordingly, the (220) orientation has double the sputtering resistance of (111).

With respect to film surface roughness, (220)<(111)<(200) is apparent from the photo. Film surface roughness of (220)<(200)<(111) is also reported<sup>5)</sup>, and thus the roughness depends on deposition equipment and deposition conditions. The comparison of diffracted intensity of X-ray shows that the samples in Photo 1 all have about the same degree of crystallization. Accordingly, the film surface shape is not the major factor, and the crystal orientation and sputtering rate are unrelated to difference in crystallization.

Next, the relation between the film density and sputtering rate is described. Fig.2 shows the relation between the refractive index and sputtering rate when MgO film is formed under a wide range of deposition conditions. The Figure shows that there is a strong negative correlation

between the refractive index of the film and sputtering rate. Since a higher refractive index of the film indicates higher density, a highly dense film has low sputtering rate. In other words, a highly dense film has high sputtering resistance.

Another important characteristic required in MgO is the  $\gamma$ -characteristic, which determines the rate of discharge of secondary electrons. It is conventionally known that the (111) orientation film has a high  $\gamma$ . On the other hand, some reports<sup>5)</sup> that the (220) orientation achieves a higher  $\gamma$  than (111). Further examination taking into account the deposition method, crystallinity, and so on is required.

As described above, MgO has very good characteristics as a protective film for PDPs, but it is extremely active immediately after vapor deposition, and thus it readily absorbs moisture and is easily oxidized by H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> when exposed to the ambient atmosphere. For this reason, the atmosphere around the substrate after deposition needs to be carefully controlled, and reactivation is required when the MgO film is oxidized.

Recently, a method of implementing a process for MgO deposition, sealing of the front and rear boards, evacuation and introduction of discharge gas integrally under vacuum or in a gas atmosphere has been proposed as means of securing the quality of the film immediately after deposition by preventing exposure to air. Although this method still has a number of problems to be solved with respect to cost and equipment technology due to its large scale and complexity, it requires no evacuation step because MgO does not discharge gas, unlike the conventional method that requires evacuation through a chip tube. The MgO-activating step can also be eliminated. This technology is thus expected to significantly reduce process time as well as prevent degradation of MgO film quality.

The deposition equipment needs to be monitored carefully in addition to careful handling of the substrate to prevent moisture absorption by MgO. To ensure that MgO is deposited only onto the display area, a frame mask is applied during deposition. This mask and substrate holder are used repeatedly. Therefore, if these jigs are exposed to air, the attached MgO absorbs moisture and discharges large quantities of gas into the deposition chamber when the jigs are next used for deposition. This changes the deposition conditions. A mechanism has thus been proposed for transporting only the glass substrate, and to attach and detach the jigs, including the substrate holder and mask, inside the vacuum chamber without exposing them to the ambient atmosphere. Similarly, MgO attached to the deposition chamber also absorbs moisture when the deposition chamber is exposed to air during periodic maintenance. This also changes the deposition conditions immediately after maintenance. Therefore, it is also important for the equipment to achieve long maintenance intervals.

#### 4. Conclusion

MgO deposition equipment adopting several deposition methods is at the stage of commercialization for use in the manufacture of 60"-plus screens. Modifications to the equipment, including higher deposition rates and downsizing, have been studied in response to the demand for equipment with higher cost performance that is usable for full-scale mass production of several ten thousand units per month. However, there are still many doubts about the quality of MgO film, which is said to be best suited for PDPs, since the film quality depends on the equipment and the deposition conditions. In addition, the driving characteristic tends to vary greatly depending on the panel manufacturing conditions as well as the reactivation conditions after MgO deposition. To achieve optimal film quality, this issue needs to be further studied as a cooperative project between PDP manufacturers and industrial equipment manufacturers.

#### Bibliography

- 1) Proceeding of the 20<sup>th</sup> commemorative PDP technical discussion (Toshiharu Kurauchi)
- 2) Electronic materials (Eiji Furuya, etc., December 1998)
- 3) Proceeding of the 20<sup>th</sup> commemorative PDP technical discussion (Teruyoshi Oidome)
- 4) SID '98 (S. Hidaka et al.)
- 5) Proceeding of the 20<sup>th</sup> commemorative PDP technical discussion (Kunio Yoshida, etc.)

#### 図中の用語

Fig. 1

Relation between orientation and sputtering rate

Sputtering rate ( $\text{\AA}/\text{min}$ )

Orientation of MgO film

Photo 1

MgO film structure

## 第2部 PDP

## 《第2部 第3編》

## 第6章 MgO層形成技術

富士通日立プラズマディスプレイ(株) パネル開発設計部 笠原滋雄



## 1. はじめに

AC型PDPにおいて、保護膜は前面板の誘電体上に形成されており、次の3つの役割を持つ。

- ①放電によって発生するイオンの衝撃から誘電体層を保護する。
- ②イオン粒子の衝突によって2次電子を放出する。
- ③放電によって発生した壁電荷を保持する。

PDPの放電セル内では、保護膜は放電により発生するイオンによって絶えず衝撃を受け、スパッタリングされている状態にある。スパッタリングの程度がパネルの寿命を決めるため、耐スパッタリング特性は保護膜に求められる重要な特性である。

また、もう1つの重要な特性として、放電によって発生したイオン粒子が保護膜に衝突することによる2次電子放出特性、いわゆる $\gamma$ 特性がある。放出される2次電子が多いほど放電開始電圧が低くなるため、低電圧駆動のためには高 $\gamma$ であることが重要である。さらに、高いメモリマージンを得るためには、放電によって発生した壁電荷を安定に保持できるように高抵抗であることが必要である。また、AC型PDPでは、蛍光体から発生した可視光を前面板を通して見るため、保護膜にも高い透過性が求められる。

以上の特性を満足する保護膜材料として、MgOが唯一実用化されている。しかし一方で、MgOは膜の活性度も高く成膜後、大気に曝されるとすぐに吸湿するなどの問題もある。本章では優れた保護膜材料であるMgOの形成技術、求められる膜特性について概説する。

## 2. 技術トレンド

MgO膜の形成方法としては電子ビーム(EB)蒸着法やスパッタ法などの真空成膜法が一般的である。その他に、マグネシウムアルコキシドなどを用いた溶液を

印刷、焼成する方法も試みられているが、安価な成膜方法として期待されるものの、実用には至っていない。

EB蒸着法はMgOそのものを蒸着源に用い、フィラメントから電子ビームを蒸着源に照射し蒸発させ、対向するパネルの誘電体層表面に成膜する。MgOは解離蒸発する過程で酸素欠損が発生しやすいため、化学量論的組成の膜を得るために蒸着室内に $O_2$ を導入する必要がある。酸素欠損が多いと、短波長側での透過率が低下し、十分な絶縁性も得られず、放電も不安定になる。

EB蒸着法は、大型基板に安定して均一な膜が形成できる方法として量産に適用されている成膜法である。しかし、成膜レートが $4\text{nm/s}$ 程度と小さく、量産においてはスループットが低いという問題がある。そこで、高スループットを実現するために、大出力の電子ビームが得られるピアス式電子銃を用いたEB蒸着装置が実用化され、 $8\text{nm/s}$ 程度の成膜レートが得られている。ピアス式電子銃は、内部のフィラメントで発生した電子を加速収束して直線的に引き出し、偏向コイルの磁場によりビームを曲げ、MgOに照射する。この方式は、ピアス式電子銃と蒸着部とが分離しているため、ピアス式電子銃を独立に排気することができ、フィラメントの長寿命化が図れることが特徴である。

本格的な量産に向け、さらなるタクトタイムの短縮が可能なホロカソード放電により発生する $20\text{V}$ 以下の低電圧で $400\text{A}$ の大電流の電子ビームを用いたEB蒸着装置が提案されている<sup>1)</sup>。蒸着源には高純度の金属Mgを用いる。電子ビームの照射により、蒸発した蒸発原子と基板近傍に導入された $O_2$ とが効率良く反応し、基板上にMgOが生成される。 $73\text{nm/s}$ の高い成膜レートが得られており、大幅なタクトタイム短縮が期待される。

イオンプレーティング法も本格的な量産装置が提案されている<sup>2)</sup>。イオンプレーティング法は、成膜材料を

イオン  
密度が  
ラズ  
いて、  
基板  
や(2)  
ール性  
また  
ている  
持つ  
る。M  
をター  
極めて  
応性ス  
15nm/s  
が基板  
パツタ  
ができ  
置は、  
の大型  
以上  
れてい  
ル性、  
慮して

## 3. Mg

透過  
に求め  
こでは、  
るかを  
まず  
に繋がる  
ほど短  
着法の導  
コントロ  
域で95%  
られてま  
大きな調  
耐ス  
寿命を  
MgO膜の  
る<sup>3)</sup>。図1  
の配向を  
ングレー

イオン化し、高エネルギー状態で成膜されるため、高密度な膜が期待できる。イオン化のエネルギー源にプラズマガンを用い、蒸発材料にMgOを用いた装置において、8nm/sの成膜速度が実現されている。成膜雰囲気、基板温度などのプロセス条件によって(111)、(220)や(200)の単一配向膜が得られており、膜質コントロール性の面からも期待される。

また、スパッタリングによる成膜装置も実用化されている<sup>3)</sup>。スパッタリングの特徴は、高いエネルギーを持つ粒子で成膜するため、緻密な膜ができることである。MgOは耐スパッタ性が高い材料であるため、MgOをターゲットに用いたスパッタリングは成膜レートが極めて小さい。そのため、Mgをターゲットに用いた反応性スパッタリングが実用化されており、成膜速度も15nm/s程度と大きい。また、蒸着などの他の成膜方法が基板を水平にして搬送する必要があるのに対し、スパッタリング成膜は基板を垂直に立てて搬送することができる。この基板を垂直搬送する縦型インライン装置は、装置の設置面積を小さくできるなどの点で基板の大型化にとって有利である。

以上のように、いくつかのMgOの成膜方法が提案されているが、成膜レートだけでなく、膜質コントロール性、メンテナンス周期やランニングコストなどを考慮して選択していくことになる。

### 3. MgOの膜質

透過率、耐スパッタリング性と $\gamma$ 特性がMgO保護膜に求められる特性であることは前項までに述べた。ここでは、これらの特性がどのような物性と関連しているかを述べる。

まず透過率であるが、透過率の低下は即輝度の低下に繋がることは明かである。MgO膜は酸素欠損が多いほど短波長側で透過率が下がる。しかし、例えばEB蒸着法の導入酸素量のコントロールのように成膜条件をコントロールすることで酸素欠損を低減し、可視光領域で95%以上の十分な透過率が得られており、透過率の点では特に大きな課題はない。

耐スパッタリング特性はPDPの寿命を決定する重要な要素で、MgO膜の配向性と密接な関係がある<sup>4)</sup>。図1は(220)、(111)、(200)の配向を持つMgO膜のスパッタリングレートを測定した例である。

また、その時の膜形状を写真1に示す。スパッタリングレートの測定は、MgOを成膜した基板にPDPで一般に用いられている放電ガスと同じNe-Xeガスをイオンガンによって照射し、一定時間後の掘れ量を測定する方法で行う。この掘れ量が少ない、つまりスパッタリングレートが小さい膜ほど、耐スパッタリング性が高い膜であると言える。図1からも明らかなように、(220)配向のMgOが(111)の場合の1/2のスパッタリングレート、すなわち2倍の耐スパッタリング性であることがわかる。

一方、膜表面粗さに関しては、写真から明らかなように、(220) < (111) < (200) である。膜表面の粗さに関しては(220) < (200) < (111) との報告もあり<sup>5)</sup>、成膜装置、成膜条件に依存すると考えられる。また、X線回折強度の比較から、写真1のいずれのサンプルも同程度の結晶化度であることを確認しており、膜表面形状が主要因でないことと、結晶方位とスパッタリングレートの関係が結晶化度の違いではないと言える。

次に、膜密度とスパッタリングレートとの関係について

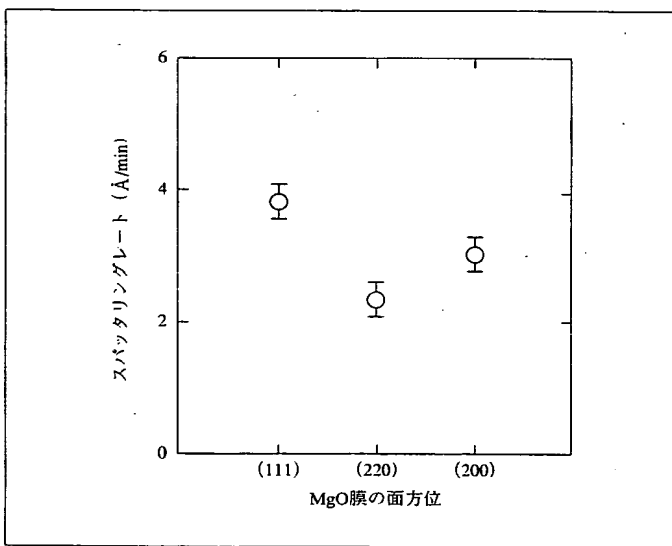


図1 面方位とスパッタリングレートとの関係

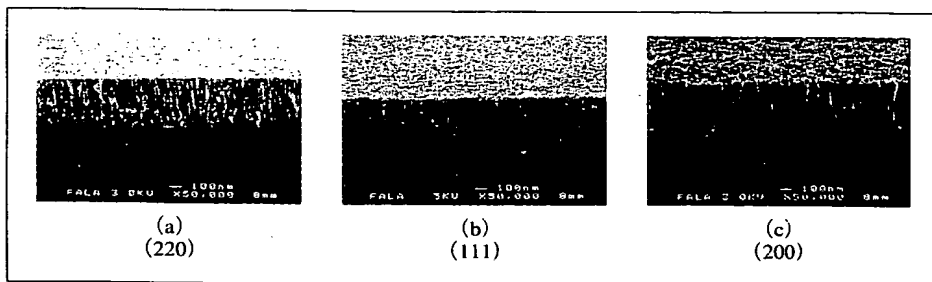


写真1 MgOの膜構造

## 第2部 PDP

て述べる。図2は種々の成膜条件で作成したMgOに関して膜の屈折率とスパッタリングレートの関係を示したもので、膜の屈折率とスパッタリングレートに強い負の相関があることがわかる。このことは、膜の屈折率が高いほど高密度であることから、高密度なほどスパッタリングレートが低い、つまり耐スパッタリング特性が高いことを示している。

MgOに要求されるもう1つの重要な特性に、2次電子放出特性を決める $\gamma$ 特性がある。従来から(111)配向の膜が高 $\gamma$ を与えられている。一方で、(111)より(220)配向で高 $\gamma$ が得られるとの報告<sup>3)</sup>もあり、成膜方法、結晶化度などを考慮した検討が待たれる状況である。

以上のように、MgOはPDPの保護膜としての優れた特性を有している一方で、蒸着直後は極めて活性で、大気曝露時にH<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>によって容易に吸湿・酸化される。そのため、成膜後の基板の放置雰囲気管理が重要であるとともに、いったん酸化されたMgO膜を再度活性化化する必要がある。

最近、成膜直後の膜質を維持する手段として、MgO成膜から前面板と背面板の貼り合わせ、排気・放電ガス導入までを真空あるいはガス雰囲気中で一貫して行い、大気曝露をさせない方法が提案されている。設備が大規模・複雑化する点など、コスト・設備技術の面での課題はあるが、MgOからの放出ガスがないこと、チップ管を介して排気する従来の方法と比較して、排気工程が短縮できる。また、MgOの活性化のための工程が不要になるなど、MgOの膜質が変化しないだけでなく、大幅な工程時間短縮が期待される技術である。

MgOの吸湿は、基板の取り扱いだけでなく、成膜装置の管理上、十分考慮する必要がある。MgOは表示領域にのみ成膜するため、額縁状のマスキを被せて成膜する。このマスクや基板ホルダは繰り返し使用されるため、これらの表面には幾重にもMgOが成膜される。そのため、これらの治具を大気曝露すると、付着したMgOが吸湿し、次に成膜する過程で成膜室内に多量のガスを放出し、成膜条件が変化してしまう。この点を考慮し、ガラス基板のみを搬送し、基板ホルダやマスクなどの治具は大気曝露せずに真空チャンバ内で脱着する機構が提案されている。同様に、定期メンテナン

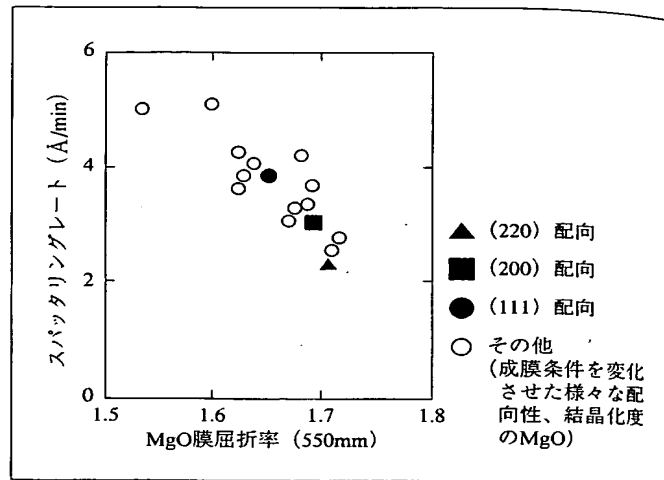


図2 屈折率とスパッタリングレートとの関係

スにより成膜室を大気リークした場合も、成膜室内に付着したMgOが吸湿し、メンテナンス直後の成膜条件が変化する。そのため、メンテナンス間隔をいかに長く取れるかも装置に求められる重要なポイントである。

#### 4. おわりに

MgOの成膜装置に関しては、いくつかの成膜手法で60型以上の大型サイズに対応した装置が製品化の段階に入っている。さらに、月産数万枚の本格的な量産に向けて、よりコストパフォーマンスの高い装置が求められ、成膜速度の向上、省スペース化など装置の改良が進んでいる。しかし一方で、MgOの膜質が装置や成膜条件に依存していることや、MgO成膜後のパネル化条件や再活性化などの条件によって駆動特性が大きく変化するなど、PDPに最適なMgO膜の膜質という点では不明な点が多い。この点に関しては、今後PDPメーカーと装置メーカーの良い協調関係のもとに、最適な膜質の検討がなされるものと期待される。

#### 参考文献

- 1) 倉内利春：第20回記念PDP技術討論会資料
- 2) 古屋英二、他：電子材料 (1998.12)
- 3) 追留輝喜：第20回記念PDP技術討論会資料
- 4) S. Hidaka et al. : SID'98
- 5) 吉田国雄、他：第20回記念PDP技術討論会資料